

УДК 665.658.2

ГИДРИРОВАНИЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА НА НАНОЧАСТИЦАХ ПАЛЛАДИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ *IN SITU*: ВЫБОР СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО АГЕНТА

© 2021 г. Н. Н. Петрухина¹, *, Э. Г. Джабаров¹, А. Л. Максимов^{1, 2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр., 29, стр. 2, Москва, 119071 Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119234 Россия

*E-mail: n.petrukhina@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 13.06.2021 г.

После доработки 22.10.2021 г.

Принята к публикации 01.11.2021 г.

Проведен синтез наночастиц из водо- и маслорастворимых прекурсоров палладия (ацетата и 2-этилгексаноата палладия) в растворах бутадиен-стирольного каучука в циклогексане и бензоле. Показано, что наночастицы палладия, полученные *in situ*, активны в реакциях гидрирования ароматических и олефиновых фрагментов бутадиен-стирольного каучука. Степень гидрирования ароматических фрагментов при температуре 140°C, давлении водорода 5 МПа в присутствии катализатора, синтезируемого из ацетата или 2-этилгексаноата палладия, составляет 29 и 77% соответственно. При использовании водорастворимого прекурсора для повышения степени гидрирования предложено добавление в реакционную среду поверхностно-активных веществ – стабилизаторов частиц палладия. В присутствии ацетонитрила достигается наибольшая степень гидрирования в сравнении с реакционными средами, содержащими добавки сахарозы, полиэтиленгликоля, глицерина. Установлено влияние на степень гидрирования бутадиен-стирольного каучука состава растворителя (соотношения бензол/циклогексан в составе растворителя). Показано, что оптимальное соотношение бензол/циклогексан составляет 2/8, при этом степень гидрирования ароматических и олефиновых фрагментов при использовании 2-этилгексаноата палладия достигает 85 и 94% соответственно.

Ключевые слова: гидрирование полимеров, ненанесенный катализатор, катализ в дисперсной фазе, наночастицы палладия, бутадиен-стирольный каучук

DOI: 10.56304/S2414215821020064

Насыщение двойных связей и/или ароматических колец в молекулах полимеров – бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков, полистирола, полибутадиена, полиизопрена, нефтеполимерных смол – позволяет получить материалы с повышенной термической, химической, радиационной, окислительной стабильностью [1, 2]. Получаемые при этом продукты находят широкое применение. В этой связи, катализ гидрирования полимеров вызывает большой интерес как с практической точки зрения, так и с научной.

При использовании гетерогенных катализаторов в этой реакции основные проблемы связаны с низкой скоростью или даже невозможностью диффузии макромолекул в поры и наличием конформационных ограничений при активации двойных связей полимера. Возможны два подхода к решению этих проблем: катализ с применением широкопористых/непористых носителей и

катализ в дисперсной фазе на ненанесенных катализаторах [3, 4]. В последнем случае одной из наиболее активных систем являются дисперсии наночастиц металлов платиновой группы, образующиеся непосредственно в реакционной среде. В работах [5, 6] в реакции гидрирования бутадиен-нитрильного каучука изучены частицы Pd, формирующиеся из разных прекурсоров – неорганических солей, ацетата, ацетилацетоната и комплексов Pd.

С учетом склонности наночастиц металлов к агрегации в растворах, для стабилизации получаемых дисперсий широко используются поверхностно-активные вещества [7] и комплексобразующие соединения [8–10], в частности поливиниловый спирт [11], полиэтиленгликоль [12], углеводы [13, 14], амины [15], полимеры/дендримеры [16–18]. Применение в катализе гидрирования высокомолекулярных соединений наночастиц металлов, стабилизированных полимером,

возможно только в случае нерастворимости полимера – стабилизатора катализатора в растворе, применяемом для растворения полимера-субстрата, поскольку очистка субстрата будет затруднительна.

В наших предыдущих работах исследовано гидрирование бутадиен-стирольного каучука на наночастицах палладия, формирующихся *in situ* из эмульсии раствора прекурсора в растворе полимера [17]. Показано, что синтез катализатора в присутствии бутадиен-нитрильного каучука, выступающего как стабилизатор наночастиц, обеспечивает более высокую каталитическую активность, при этом частицы палладия оказываются заключены в структуру полимера.

Один из способов получения высокодисперсных частиц катализатора – использование в качестве прекурсоров карбоксилатов палладия с длинной углеводородной цепью, например стеарата. С увеличением длины углеводородной цепи в молекуле, являющейся прекурсором, может увеличиваться дисперсность формирующихся частиц катализатора и, как следствие, его активность в гидрировании. Однако за исключением работы [19] и патента [20] данные о синтезе катализаторов гидрирования на основе карбоксилатов палладия отсутствуют.

Цель работы – исследование в процессе гидрирования бутадиен-стирольного каучука поведения каталитических систем на основе наночастиц палладия, синтезируемых из прекурсоров, характеризующихся различными свойствами по отношению к растворителям – масло- и водорастворимых.

Задачи настоящей работы:

- поиск стабилизаторов наночастиц палладия, не загрязняющих субстрат;
- установление условий селективного гидрирования двойных связей в молекулах бутадиен-стирольного каучука;
- изучение изменения активности и селективности катализатора при рециркуляции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали бутадиен-стирольный каучук марки СКДЛ производства ПАО “Нижнекамскнефтехим”. Среднемассовая молекулярная масса каучука $M_w = 680868$, Z-средняя молекулярная масса $M_z = 1470182$, среднечисловая молекулярная масса $M_n = 184203$. По данным ^1H ЯМР содержание олефиновых протонов составляет 24.2, ароматических – 4.2%.

В качестве прекурсоров катализатора использовали ацетат палладия (ч., ОАО “Аурат”) и 2-этилгексаноат палладия, который синтезировали обменной реакцией между натриевой солью

2-этилгексановой кислоты ($\geq 99\%$, кат. номер E29141, Sigma-Aldrich) и хлоридом палладия(II) (ч., ОАО “Аурат”) по методике, аналогичной синтезу стеарата палладия [12]. Синтез катализатора осуществляли *in situ* в растворе бутадиен-стирольного каучука (ПАО “Нижнекамскнефтехим”) (10 мас. %) в циклогексане (ч.д.а., ООО “Компонент-реактив”). Расход катализатора – 1 мас. % Pd в расчете на каучук. При использовании ацетата палладия прекурсор растворяли в ацетоне, в реакционную смесь вводили стабилизаторы – сахарозу ($\geq 99.5\%$, кат. номер S0389, Sigma-Aldrich), глицерин (ч.д.а., ООО “Компонент-реактив”), ацетонитрил (ч., ООО “Компонент-реактив”), полиэтиленгликоль 1540 (ч., ООО “Компонент-реактив”) в количестве 10 мас. % от загрузки бутадиен-стирольного каучука. Восстановление прекурсора и гидрирование бутадиен-стирольного каучука осуществляли в одну стадию в течение 7 ч в автоклаве при перемешивании (300 об. мин $^{-1}$), температуре 140°C, давлении водорода ($\geq 98\%$, Air Liquide) 5 МПа.

Катализатор отделяли от раствора продуктов реакции центрифугированием, растворитель отгоняли в роторном испарителе при остаточном давлении 30 мм рт. ст. и температуре не выше 70°C. Степень гидрирования полимера определяли методом ^1H ЯМР по формулам (1) и (2):

$$\eta_{\text{ol}} = 1 - \frac{S_{\text{ol}}^{\text{prod}}}{S_{\text{ol}}^{\text{feed}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\eta_{\text{ar}} = 1 - \frac{S_{\text{ar}}^{\text{prod}}}{S_{\text{ar}}^{\text{feed}}} \times 100, \quad (2)$$

где η_{ol} , η_{ar} – степень гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов соответственно, %; S_x^{prod} , S_x^{feed} – интегральная интенсивность сигнала (для олефиновых протонов 4.0–6.5, ароматических – 6.5–8.0, алифатических – 1.0–4.0 ppm).

^1H ЯМР спектры высокого разрешения регистрировали на ЯМР-спектрометре MSL-300 (Bruker) в растворах CDCl_3 при следующих условиях: частота импульсов 300.13 МГц; количество накоплений 40 при частотной развертке 8928 Гц (29.8 м.д.); температура 24°C; импульс 3 мкс. Химические сдвиги считали от сигнала остаточных протонов хлороформа 7.27 м.д. по импульсной программе PAPS.PC с последующим Фурье-преобразованием.

Структуру и морфологию полученных *in situ* образцов катализатора исследовали на электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA (LEO Electron Microscopy Ltd), увеличение 80–500000 \times , разрешение изображения: 0.2–0.34 нм.

Таблица 1. Степень гидрирования бутадиен-стирольного каучука при использовании в качестве прекурсора катализатора ацетата палладия и различных стабилизаторов частиц палладия

Поверхностно-активное вещество – стабилизатор	Степень гидрирования, %	
	олефиновых фрагментов	ароматических фрагментов
Без поверхностно активного вещества	31	29
Сахароза	43	37
Глицерин	57	57
Полиэтиленгликоль	62	58
Ацетонитрил	74	67

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании маслорастворимого прекурсора (2-этилгексаноата палладия) в полимерных пленках формируются равномерно распределенные агломераты палладия (рис. 1), что обусловлено высокой растворимостью прекурсора в растворе полимера. При использовании эмульсии водорастворимого прекурсора (ацетата палладия) образование полимерных агломератов палладия наблюдается в меньшей степени – отдельные кластеры палладия образуются вне полимерной пленки (рис. 1). Это обусловлено тем, что в процессе восстановления водородом ацетат палладия находится в водной фазе, а не в объеме раствора полимера, как в случае с маслорастворимым прекурсором, и, таким образом, образующиеся металлические частицы не включаются в полимерную пленку, а существуют обособленно от нее. Размер агломератов металлических частиц при синтезе из ацетата палладия составляет 15–150 нм, в случае использования 2-этилгексаноата палладия – 200–300 нм. Состав растворителя (соотношение бензола и циклогексана) полимера при использовании 2-этилгексаноата палладия не влияет на морфологию образующихся частиц катализатора.

При синтезе катализатора из эмульсии раствора ацетата палладия была предпринята попытка повышения каталитической активности за счет применения поверхностно-активных веществ – стабилизаторов формирующихся частиц. Катализатор, получаемый из ацетата палладия без применения поверхностно-активных веществ, не проявляет высокую активность в гидрировании бутадиен-стирольного каучука (табл. 1). Было обнаружено, что степень гидрирования и олефиновых, и ароматических фрагментов повышается при применении стабилизаторов частиц палладия в следующем ряду: сахароза < глицерин < полиэтиленгликоль < ацетонитрил. Сахароза и глицерин не обеспечивают высокой дисперсности капель раствора ацетата палладия, в результате формируются частицы катализатора, не включенные в полимерную пленку, как и в отсутствие поверхностно-активного вещества. Ацетонит-

рил, как и другие нитрилы и амины [4, 5], в частности, бутадиен-нитрильный каучук [21, 22], образует комплексные соединения с палладием, что препятствует агломерации частиц.

В процессе получения чистого продукта, не загрязненного примесями, применение поверхностно-активных веществ, отделить которые от гидрированного полимера крайне затруднительно, нежелательно, поэтому предпочтительно использовать маслорастворимые прекурсоры катализатора, не требующие введения в реакционную смесь поверхностно-активных веществ.

При использовании 2-этилгексаноата палладия в качестве прекурсора катализатора степень гидрирования олефиновых фрагментов бутадиен-стирольного каучука составляет 61, ароматических – 58%. Таким образом, принимая во внимание достаточно высокую степень гидрирования и отсутствие загрязнения продукта поверхностно-активными веществами, полимерами и т.д., использование 2-этилгексаноата палладия в качестве прекурсора более предпочтительно, чем ацетата палладия.

Ввиду высокой стоимости соединений палладия, была исследована возможность рециркуляции катализаторов. Изменение активности катализатора исследовали в четырех циклах реакции, без промежуточного восстановления катализатора. Первый цикл реакции соответствует синтезу и гидрированию *in situ*.

Активность катализатора, полученного из 2-этилгексаноата палладия, повышается во втором цикле (табл. 2), что может быть обусловлено незавершенной реакцией восстановления катализатора в первом цикле. В третьем цикле активность сохраняется, а в четвертом немного снижается в отношении гидрирования олефиновых фрагментов. Благодаря включению частиц палладия в полимерную пленку агломерация частиц происходит в значительно меньшей степени, а потеря активности обусловлена в основном закоксовыванием поверхности палладия – даже несмотря на невысокую температуру реакции термодеструкция полимера возможна и создает риск образования углеродных отложений. Морфология катали-

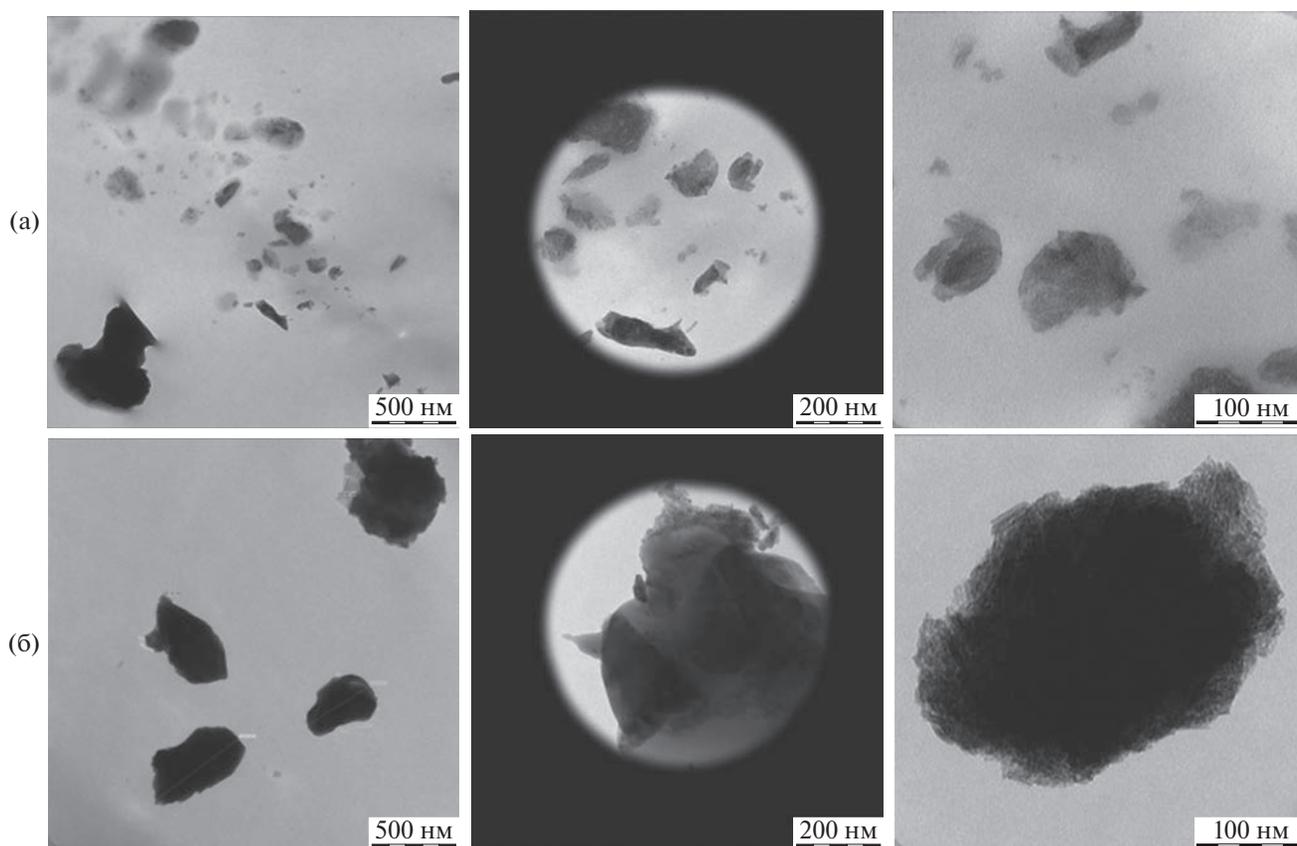


Рис. 1. Микрофотографии частиц катализатора, формирующихся из: а — эмульсии водного раствора ацетата палладия в растворе бутадиен-стирольного каучука в циклогексане; б — раствор 2-этилгексаноата палладия в растворе бутадиен-стирольного каучука в циклогексане.

затора, синтезированного из 2-этилгексаноата палладия, после четвертого цикла реакции не меняется (рис. 2).

При использовании в качестве прекурсора катализатора ацетата палладия степень гидрирования резко возрастает во втором цикле, что может быть обусловлено продолжением процесса восстановления катализатора. Наличие в реакционной массе воды на первой стадии также может быть причиной низкой каталитической активности. Активность существенно снижается с увеличением числа циклов, по-видимому, из-за агрегации нестабилизированных частиц палладия.

Для ряда применений получаемых продуктов требуется проведение селективного гидрирования олефиновых фрагментов полимера при минимальном гидрировании ароматических. В частности, это актуально при получении загущающих присадок к маслам на основе сополимеров стирола и диенов. Присутствие ароматических фрагментов обеспечивает высокую растворимость полимера в масле, а отсутствие олефиновых фрагментов — высокую термоокислительную стабильность [7, 21, 22]. Молекулы ароматического растворителя конкурируют с молекулами

субстрата за активные центры катализатора, что препятствует протеканию гидрирования ароматических колец полимера.

Максимальная селективность гидрирования олефиновых фрагментов достигается при соотношении в составе растворителя бензол/циклогексан 4/6 и 5/5 (рис. 3), при этом степень гидрирования как ароматических, так и олефиновых фрагментов минимальна. Как при высоком содержании бензола, так и при высоком содержании циклогексана наблюдается практически равная степень гидрирования ароматических и олефиновых фрагментов, т.е. процесс протекает неселективно. Степень гидрирования и олефиновых, и ароматических фрагментов достигает максимума при соотношении бензол/циклогексан 2/8, что можно объяснить, с одной стороны, достаточной растворяющей способностью при таком соотношении растворителей и, с другой, невысокой конкуренцией за активные центры ввиду невысокого содержания бензола в смеси. При низком содержании бензола или его отсутствии возникают сложности при растворении субстрата — бутадиен-стирольного каучука, содержащего ароматические фрагменты и недостаточно рас-

Таблица 2. Степень гидрирования бутадиен-стирольного каучука при рециркуляции катализатора

Цикл	Степень гидрирования, %, при использовании прекурсора			
	ацетат палладия		2-этилгексаноат палладия	
	олефиновых фрагментов	ароматических фрагментов	олефиновых фрагментов	ароматических фрагментов
1	31	29	61	58
2	77	78	78	77
3	45	48	76	77
4	6	5	53	75

творимого в алифатическом растворителе. При очень высоком содержании в смеси бензола не полностью растворяется продукт реакции, не содержащий ароматических колец, что наблюдалось на стадии разделения продукта и растворителя — гидрированный полимер представлял собой отдельную фазу, а не находился в виде раствора.

Можно заключить, что использование 2-этилгексаноата палладия в качестве прекурсора катализатора более предпочтительно, чем ацетата палладия. Основными преимуществами использования маслорастворимого прекурсора являются более высокая активность, отсутствие загрязнения гидрированного полимера поверхностно-активными веществами — стабилизаторами частиц катализатора, а также незначительное снижение активности при рециркуляции. Варьирование соотношения бензол/циклогексан в составе растворителя позволяет проводить селективное гидрирование олефиновых фрагментов бутадиен-стирольного каучука. При проведении процесса в растворителе с составом

бензол/циклогексан 4/6 и 5/5 достигается отношение степеней гидрирования олефиновых и ароматических фрагментов 2.54 и 2.59 соответственно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов заявляет, что является главным редактором журнала “Наногетерогенный катализ”. Остальные авторы конфликта интересов не имеют.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Петрухина Наталья Николаевна, к.т.н., с.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6125-902X>

Джабаров Эдуард Геннадиевич, м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5490-8610>

Максимов Антон Львович, д.х.н., член-корреспондент РАН, директор ИНХС РАН, профессор химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

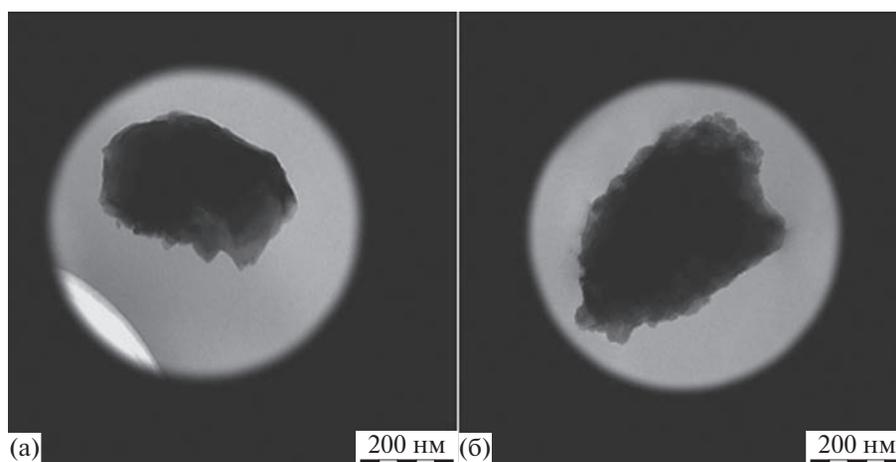


Рис. 2. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, катализатора, выделенного после первого (а) и четвертого (б) циклов проведения реакции гидрирования бутадиен-стирольного каучука в присутствии 2-этилгексаноат палладия.

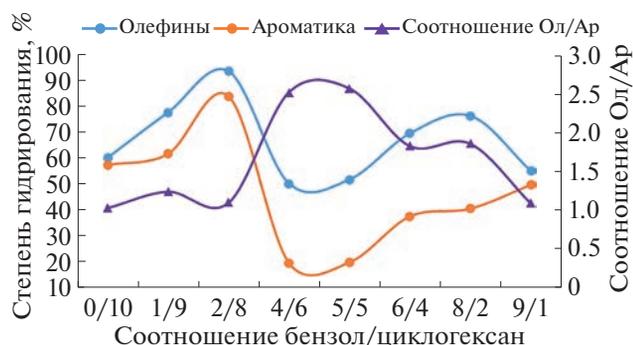


Рис. 3. Селективность гидрирования олефиновых (Ол) и ароматических (Ар) фрагментов при различном составе растворителя.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hahn S.F.* Hydrogenated polystyrene: preparation and properties / *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. Eds. J. Scheirs, D.B. Priddy. John Wiley & Sons Ltd. 2003. P. 533–555.
2. *Sotiropoulou D.D., Avramidou O.E., Kalfoglou N.K.* Property-composition dependence of hydrogenated poly(butadiene-co-acrylonitrile)/poly(vinyl chloride) blend // *Polymer*. 1993. V. 34. № 11. P. 2297–2301. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90811-N](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90811-N)
3. *Петрухина Н.Н., Филатова М.П., Шандрюк Г.А.* Гидрирование бутадиен-стирольного каучука на наночастицах палладия, синтезируемых *in situ* из эмульсии // *Наногетерогенный катализ*. 2019. Т. 4. № 2. С. 125–131. [Petrukhina N.N., Filatova M.P., Shandryuk G.A. Butadiene–styrene rubber hydrogenation over palladium catalysts synthesized *in situ* from emulsion // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 12. P. 1314–1319. <https://doi.org/10.1134/S0965544119120090> <https://doi.org/10.1134/S2414215819020096>
4. *Farzad E., Veisi H.* Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles coated with polydopamine as a novel magnetite reductant and stabilizer sorbent for palladium ions: synthetic application of Fe₃O₄/SiO₂@PDA/Pd for reduction of 4-nitrophenol and Suzuki reactions // *JIEC*. 2018. V. 60. P. 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.017>
5. *Veisi H., Hemmati S., Safarimehr P.* *In situ* immobilized palladium nanoparticles on surface of polymethyl dopa coated-magnetic nanoparticles (Fe₃O₄@PMDA/Pd): A magnetically recyclable nanocatalyst for cyanation of aryl halides with K₄[Fe(CN)₆] // *J. Catal.* 2018. V. 365. P. 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.008>
6. *Madkour M., Bumajdad A., Al-Sagheer F.* To what extent do polymeric stabilizers affect nanoparticles characteristics? // *Adv. Colloid. Interface Sci.* 2019. V. 270. P. 38–53. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.05.004>
7. *Kumbhar A.* Functionalized nitrogen ligands for palladium catalyzed cross-coupling reactions (part I) // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 848. P. 22–88. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2017.07.009>
8. *Krogul-Sobczak A., Kasperska P., Litwinienko G.* N-heterocyclic monodentate ligands as stabilizing agents for catalytically active Pd-nanoparticles // *Catal. Commun.* 2018. V. 104. P. 86–90. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.020>
9. *Ramirez E., Jansat S., Philippot K., Lecante P., Gomez M., Masdeu-Bultor A.M., Chaudret B.* Influence of organic ligands on the stabilization of palladium nanoparticles // *J. Organomet. Chem.* 2004. V. 689. № 24. P. 4601–4610. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2004.09.006>
10. *Chowdhury S.R., Roy P.S., Bhattacharya S.K.* Room temperature synthesis of polyvinyl alcohol stabilized palladium nanoparticles: solvent effect on shape and electro-catalytic activity // *Nano-Struct. Nano-Objects*. 2018. V. 14. P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2018.01.004>
11. *Samsonu D., Brahmaya M., Govindh B., Murthy Y.L.N.* Green synthesis & catalytic study of sucrose stabilized Pd nanoparticles in reduction of nitro compounds to useful amines // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2018. V. 25. P. 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.11.006>
12. *Yen C. H., Hui-Hsien Wei, Hsin-Wei Lin, Chung-Sung Tan.* Synthesis and application of palladium stearates as precursors for the preparation of palladium nanoparticles // *Appl. Organometal. Chem.* 2012. V. 26. № 12. P. 736–742. <https://doi.org/10.1002/aoc.2925>
13. Patent US 4510293 (publ. 1985). Process for hydrogenating conjugated diene polymers.
14. *Karakhanov E.A., Maximov A.L., Zakharyan E.M., Zolotukhina A.V., Ivanov A.O.* Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons // *Mol. Catal.* 2017. V. 440. P. 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.07.011>
15. *Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A.* Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catal. Today*. 2019. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
16. *Poupart R., Grande D., Carbonnier B., Le Droumaguet B.* Porous polymers and metallic nanoparticles: A hybrid wedding as a robust method toward efficient supported catalytic systems // *Prog. Polym. Sci.* 2019. V. 96. P. 21–42. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.05.003>
17. *Sae-Ma N., Prasertdam P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G.L.* Color improvement of C9 hydrocarbon resin by hydrogenation over 2% Pd/C-alumina catalyst: effect of degree of aromatic rings hydrogenation // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 117.

- P. 2862–2869.
<https://doi.org/10.1002/app.32189>
18. Patent US 7897695 (publ. 2011). Hydrogenation of diene-based polymers.
19. *Li W., Li Y., Hu Y., Y. Wang.* Synthesis and characterisation of HSIBR used as viscosity index improver for lubricants // *Lubr. Sci.* 2012. V. 24. № 4. P. 188–197.
<https://doi.org/10.1002/lis.1174>
20. *Li W.* Hydrogenated styrene–isoprene–butadiene rubber: optimisation of hydrogenation conditions and performance evaluation as viscosity index improver // *Lubr. Sci.* 2015. V. 27. № 5. P. 279–296.
<https://doi.org/10.1002/lis.1279>
21. *Liou I.-Ch., Tsiang R. Ch.-Ch., Wu J., Liou J.-Sh., Sheu H.-Ch.* Synthesis of a star-shaped poly(ethylene-co-propylene) copolymer as a viscosity index improver for lubricants // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 83. № 9. P. 1911–1918.
<https://doi.org/10.1002/app.10001>
22. *Chang J., Huang S.* Pd/Al₂O₃ catalysts for selective hydrogenation of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene thermoplastic elastomers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. № 4. P. 1220–1227.
<https://doi.org/10.1021/ie9705665>